

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-090344

(43)Date of publication of application : 21.05.1985

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 58-199578

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.10.1983

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI

(54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dry type toner for electrophotography which has excellent low temp. fixability, shelf life, etc. and is suitable for a heat roll fixing system which does not involve coating of oil by using a mixture composed of specific non-linear polyester and linear polyester as a binder resin.

CONSTITUTION: (A) 50W95wt% non-linear polyester obtd. by bringing a mixture composed of etherified diphenol having $\geq 50\%$ propoxy group, dibasic arom. carboxylic acid and tribasic or higher basic arom. dicarboxylic acid as well as alkyl-substd. dicarboxylic acid and (or) alkyl-substd. diol into reaction and (B) 50W5wt% linear polyester obtd. by bringing propoxylated bisphenol and dibasic carboxylic acid (e.g.; fumaric acid) into reaction are mixed. Such mixture is used as a binder resin and is mixed with a coloring agent, magnetic material, etc. by which the toner for electrophotography is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-90344

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭58-199578

⑰ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑱ 発 明 者 小 林 廣 行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. ポリエステルを主たる結着樹脂とする熱定着性電子写真トナーにおいて、該ポリエステル樹脂がプロポキシ化及び／またはエトキシ化されていてプロポキシ基が50%以上であるエーテル化ジフェノールと、2価の芳香族カルボン酸と、3価以上の芳香族カルボン酸の混合物、及びアルキル置換ジカルボン酸及び／またはアルキル置換ジオールを反応させて得られる非線状ポリエステル(A)と、プロポキシ化ビスフェノールと2価のカルボン酸を反応させて得られる線状ポリエステル(B)の混合物であることに特徴とする電子写真用トナー。

2. 結着樹脂の構成比が、線状ポリエステル(B)は5~50重量%、非線状ポリエステル(A)は50~95重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の電子写真トナー。

3. 2価のカルボン酸がフマル酸である特許請求の範囲第1項記載の電子写真トナー。

4. 結着樹脂中に磁性体を含有した特許請求の範囲第1項記載の電子写真トナー。

5. 結着樹脂に対し30~90重量%の磁性体を含有する特許請求の範囲第4項記載の電子写真トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法、静電印刷法などに用いられるトナーに関し、特に熱定着法に適した静電荷現像用トナーに関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23,910号公報及び特公昭43-24,748号公報に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱あるいは圧力などにより定着し複写物を得るものである。

また、電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法も種々知られている。

例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法及びフアブラシ現像法、液体現像法等多数の現像法が知られている。これらの現像法などに用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。更に、第3物質を種々の目的で添加した現像微粉末を使用することも知られている。

現像されたトナー画像は、必要に応じて紙などの転写材に転写され定着される。

トナー画像の定着方法としては、トナーをヒーター或いは熱ローラーなどにより加熱溶融して支持体に融着固化させる方法、有機溶剤によりトナーのバインダー樹脂を軟化或いは溶解し支持体に定着する方法、加圧によりトナーを支持体に定着する方法などが知られている。

るという好ましくない現象である。

すなわち、近年複写作業の効率化、省エネルギー化、複写機の小型高速高性能化に伴ない熱効率の良好なヒートロール型定着方式が市販の複写機の大勢を占めるにいたっている。これらの複写機のほとんどは、加熱ローラーによる熱圧着によりトナーを紙上に定着せしめようとするものであり、熱線による非接触型の加熱方式より、加熱体はより低温で満足のいく定着画像が得られ、より高速化が可能である等の利点も多いが、この方式にも種々の欠点がある。その大きなものの一つとしてトナーが紙等の保持部材に充分定着すべき温度にローラーを保つと、トナーが紙のみならずヒートロール上にも融着し、それが原因で、複写を繰り返すに伴ってヒートロールを汚し、ロールを洗浄に保つべきブレード或いはクリーニングウェブでは充分にとり切れず、遂には紙をも汚すという、いわゆるオフセットという接触方式なるが故の重大な問題点をもつ。

この問題を解決或いは軽減すべく種々の方策が

トナーは夫々の定着法に適するように材料を選ばれ、特定の定着法に使用されるトナーは他の定着法に使用できないのが一般的である。特に、従来広く行なわれているヒーターによる熱融着定着法に用いるトナーを熱ローラー定着法、溶剤定着法、圧力定着法などに転用することはほとんど不可能である。従って、夫々の定着法に適したトナーが研究開発されている。

また、磁気潜像を形成し、磁性トナーで現像する磁気記録法も種々知られている。

トナー像を紙などに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は、熱と圧力を同時に適用するいわゆる熱ロール定着方式であり、これはトナー像を担持している受像シートを加熱されたローラーと接触させてトナー像を受像シートに定着させる方法である。しかしながら、このような定着方式を利用すると従来のトナーではいわゆるオフセット等のトラブルを生じた。オフセットは受像シートに担持されたトナーの一部がローラー表面に転移す

定着器及びトナーで試みられているが未だ充分に解決されているとはいえない。

定着器としては、表面剥離性の優れたテフロン、シリコン等の材料を用いる。或いはシリコンオイル等のオイルをローラーに塗布する等の工夫がなされ、現在商品化されている複写機の熱ローラー定着器は何らかの形でオイル塗布を行なっているのが殆んどである。ところがオイル塗布は、シートのオイル汚れ、定着器の複雑化によってトラブルが発生し易いこと、コスト増等の好ましくない問題を引き起こしている。

又トナーとしては、剥離性を増す為に加熱時に充分溶融するような低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン等のワックスを少量添加する方法も行なわれているが、オフセット防止には効果がある反面トナーの凝集性をます、帯電特性が不安定になる、耐久性が低下する等の悪影響も認められ、充分なものとはいえない。他の方法としてバインダー樹脂に改良を加える工夫が種々試みられている。特公昭51-23354号公報に結着樹脂と

して架橋された重合体を用いたトナーが提案されている。その方法に従えば耐オフセット性、耐まきつき性の改良には著しいものがあるが反面架橋度をますと定着点が上昇してしまい、充分定着温度が低くて、耐オフセット性、耐まきつき性が良好な十分な定着特性のものは得られていない。及び架橋された重合体は、顔料を分散しにくいことや他の重合体と相溶し難いこと等により架橋重合体を結着樹脂とするトナーは良好な現像特性を得ることが難しいなどの欠点がある。

以上の如くオイルを塗布しない定着ローラに於て充分離型性をもちかつ低温で充分定着し保存安定性のあるトナーは未だ得られていないのが現実である。

ところで最近低温定着に適した着材として低分子量の非晶性のポリエステル樹脂、及びエポキシ系樹脂が注目されつつある。ポリエステル樹脂をトナー用バインダーとして用いる試みは、例えば特公昭46-12680号公報(USP. 3,590,000号明細書)、特公昭52-25420号公報

(USP. 3,681,106号明細書)等により知られている。これらの記述及び発明者らの実験、検討によると、ポリエステル系樹脂を主バインダーとするトナーに於ては確かに定着温度は他の着材に比べ低くできるが、ヒートローラへのオフセット現象を充分防止できるものではない。

ポリエステル系樹脂を主バインダーとするトナーに於けるオフセット防止に対するこれまでの主たる考え方は特公昭52-25420号公報に代表されるように、3価以上のポリオール、ポリアシッドを混合してポリマーを非線状化し、その粘弾性を改良して定着時のオフセット性改善をねらうもので、本発明者らもこれらの実施例を種々検討してみたが、確かにこれらの非線状化はオフセット性改善には効果があるが、これもやはりステレン系に於ける架橋による改善策と同様、充分な耐オフセット性をもたせるまで非線状化を実施すると定着点が上昇してしまい、ポリエステル系のもつ低温定着性がほとんどそこなわれてしまうという結果であった。

従って、この非線状化という試みはオフセット防止という点だけ考えれば良いが定着点及び高速定着性ということも含めて考えると好ましくなく、非線状化にはおのずと限界があることが判明した。

しかるに、本発明者等は、非線状化による定着点上昇を防ぐ目的で比較的長鎖のアルキル基を置換したジカルボン酸やジオールの単独、または混合物を加えた非線状ポリエステルと、それ単独では、十分低い定着点が得られるが、反面オフセット性に問題を有する線状ポリエステルとを組み合わせた樹脂を、結着樹脂としたトナーを系統的に種々、試作、検討し、トナーの総合評価をした所、オフセット防止に効果があり、かつ、定着点を下げ高速定着に適した結着樹脂が見い出され、本発明を完成するにいたった。

以下に本発明の目的を列挙する。

1. 本発明の目的は、オイルを塗布しない熱ローラ定着方式に適した乾式トナーを提供することにある。
2. 本発明の目的は、より低い温度で充分定着

し、低エネルギー化が可能で、特に高速定着に適し、オフセットが充分に防止され、かつ、定着可能温度域の広いトナーを提供することにある。

3. 本発明の目的は、許容可能な塊状化温度をもち、貯蔵および使用に際してブロッキング等の起こらないトナーを提供することにある。

4. 本発明の目的は、種々の湿度条件下に於て安定した摩擦電気特性を有する耐湿性の良好なトナーを提供することにある。

5. 本発明の目的は、画像濃度が充分で明るく鮮明な、解像力のある他カブリ等のない画質の得られる現像特性の優れたトナーを提供することにある。

6. 本発明の目的は、連続使用による繰り返しに対して優れた耐久性をもち、前項記載の良質な画像が安定して保たれるトナーを提供することにある。

7. 本発明の目的は、流動性、凝集性等の粉体の諸特性に優れ、補給性、保存性の良好なトナーを提供することにある。

8. 本発明の目的は、現像工程に際しての機械的負荷に対して高度の耐摩耗抵抗性を持ち、耐衝撃性にも優れたトナーを提供することにある。

9. 本発明の目的は、静電像形成面から受像面に容易に転写可能な転写率が良好で、転写時の画像の乱れ、不均一性のない転写性の優れたトナーを提供することにある。

10. 本発明の目的は、トナー保持部材或いは静電潜像面への付着、汚染等のないトナーを提供することにある。

11. 本発明の目的は、二成分系現像剤に於てはキャリアーへの付着、融着等に起因するキャリアー汚染性の低とんどないトナーを提供することにある。

12. 本発明の目的は、一成分系磁性トナーに於ては磁性粉の分散性の良好なトナーを提供することにある。

13. 本発明の目的は、静電像形成面の機械的な摩耗を減少せしめ良好な感光面清掃性をもつトナーを提供することにある。

14. 本発明の目的は、製法が容易で安定した生産が可能で、かつ、コストの低いトナーを提供することにある。

15. 本発明の目的は、上記のようなトナーに要求される諸性能のバランスのとれた総合特性の優れた商品価値の高いトナーを提供することにある。

本発明の特徴とするところは、ポリエステル樹脂を主たる結着樹脂とする熱定着性電子写真トナーに於いて、該ポリエステル樹脂が、プロポキシ化及び／またはエトキシ化されていてプロポキシ基が50%以上であるエーテル化ジフェノールと、2価の芳香族カルボン酸と、3価以上の芳香族カルボン酸の混合物、及びアルキル置換ジカルボン酸及び／またはアルキル置換ジオールを反応させて得られる非線状ポリエステル(A)と、プロポキシ化ビスフェノールと2価のカルボン酸を反応させて得られる線状ポリエステル(B)の混合物であることにある。

本発明のポリエステル樹脂において、非線状ポリエステル(A)は、それを構成する酸成分とアルコ

ール成分のうち、酸成分としてはフタル酸類で代表される芳香族ジカルボン酸類及び芳香族ポリカルボン酸を主体とし、またアルコール成分として、エーテル化ジフェノール混合物を主体とする構成からなるものである。

特に、エーテル化ジフェノールはおもにプロポキシ化ビスフェノールからなり一部エトキシ化ビスフェノールを混合したものである。そして、これらのほかに、特に成分として、アルキル置換したジカルボン酸、ジオールを含む。

ポリエステルに芳香族基を導入することの利点は、従来からビニル系ポリマー等で知られていると同様に絶縁性電子写真トナーの摩擦電荷の発生及びその保持能力の点で大きい。更に定着時の熱特性の点でも大きく、芳香族ポリカルボン酸を導入することによる無定形非線状構造化はポリエステルの T_g (ガラス転移点)を高めトナー用低融点プロッキングフリー及びオフセットフリーのインクとして利用する為の大きな要素である。同時に、ポリエステルの非線状化は、トナーの硬質

化を進め耐久性に大きく寄与するものである。

また、線状ポリエステル(B)は、酸成分としては、2価のカルボン酸、好ましくは脂肪族カルボン酸を用い、アルコール成分は、前記のエーテル化ジフェノールのうち、プロポキシ化ビスフェノールを用いる。この線状ポリエステルは、トナーの定着性に大きな影響を与え、結着樹脂に対し少量の配合によって定着点を下げるのに効果がある。反面、多量の配合はオフセット、定着器ロールへのトナーの附着による汚染を引きおこしやすい。トナーの結着樹脂として非線状ポリエステル(A)と線状ポリエステル(B)の混合物を用いることは、一方における高 T_g の硬質樹脂の利点である耐オフセット性、耐久性向上、他方における軟質樹脂による定着性の向上の両者を満足させるものであるが、それゆえ、樹脂の混合比率を選択することは、本発明を実施する上で有効であり特に重要である。その構成比としては、線状ポリエステル(B)が好ましくは5〜50重量%、更に好ましくは、7〜40重量%であり、非線状ポリエステル(A)は、好

ましくは50～95重量%、更に好ましくは60～90重量%である。常に非線状ポリエステルは、線状ポリエステルより、結着樹脂中における比率が多くすることが好結果をもたらす。

本発明のポリエステルに用いるカルボン酸類として2価の芳香族カルボン酸としてはフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、及びそのエステル類等の誘導体、があり、3価以上の芳香族ポリカルボン酸の例としては、1,2,4ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4ナフタレントリカルボン酸、2,5,7ナフタレントリカルボン酸、1,2,4,5ベンゼンテトラカルボン酸あるいはこれらの無水物やエステル化物がある。3価以上の芳香族ポリカルボン酸の量は酸成分のうち40モル%を超えないことが好ましい。

また2価の脂肪族カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、イタコン酸などがある。

その他、本発明の目的を害しない範囲で、酸成

分を使用可能である。

本発明に用いるエーテル化ジフェノールは主としてビスフェノールをエーテル化したエーテル化ビスフェノールであり、特にプロポキシ化したものおよび/あるいはエトキシ化したものである。これらはビスフェノール1セル当たり2ないし3モルのオキシプロピレンまたはオキシエチレンを有する。具体例としてはポリオキシプロピレン2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン2,2-ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジクロロフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(1,0)-ポリオキシプロピレン(1,5)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等がある。

本発明で特に有用なものはプロポキシ化ビスフェノールであり、エトキシ化ビスフェノールは含まないか、含んでもモル量でプロポキシ化ビスフェノールの量を超えない配合が好ましく、またプロポキシ化とエトキシ化の両種のアルコキシ化を施したビスフェノールの場合エトキシ化量がプロ

ポキシ化量を超えないことが好ましい。すなわちエトキシ化ビスフェノールが50%以上を占めるエーテル化ジフェノールを用いたポリエステルを利用したトナー組成物の場合は、プロポキシ化ビスフェノールを用いたものに比較して明らかに高湿下での特性が劣る。これは得られるトナー組成物の親水性、吸湿性に於ける差を反映しているものと推料される。すなわちエトキシ化ビスフェノール過剰のエーテル化ビスフェノールを用いたものはトナーの高湿下吸湿性が高く、従って摩擦帯電性が低下する結果現像性能が劣り結果的に画像濃度が低下することになる。それゆえ、エーテル化ジフェノールにおける、プロポキシ基の比率は50%以上であることが必須である。

前記エーテル化ジフェノールはジフェノールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを直接付加させるかあるいはオレフィンハロヒドリンをジフェノールと反応させることによって得られる。

その他のアルコール成分として、必要に応じ、

本発明をさまたげない範囲で、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ポリオールが使用できる。

本発明に用いるポリエステルはガラス転移温度50～80℃軟化点60～130℃であることが望ましい。ガラス転移温度が80℃を超えるか軟化点が130℃を超えると熱定着時に過大の熱エネルギーが必要となり、高熱定着性が悪化する傾向を示す。そして、軟化点が60℃未満の場合は定着時耐オフセット性が低下し、また数平均分子量が好ましくは2,000～2万、更に望ましくは3,000～1万であり、分子量が2,000未満では熱定着ローラーへの離型性が悪くなってオフセット現象を生起し、逆に2万を超えると軟化点上昇とあいまって定着力が低下する傾向を示す。

また使用されるポリエステル樹脂は好ましくは10~100、更に望ましくは10~60である。酸価が10未満では得られたトナーは熱定着時オフセットの点で不十分であり、定着ローラーとの離型性が不良となる。逆に100を超えると得られたトナーは定着性が悪くなったり、あるいは湿度の影響を受け易くなり高湿下での画像が悪くなる。

本発明のトナーのバインダーとして、本発明の性能を損なわない範囲内で他の公知のバインダー樹脂を混合使用することも出来る。例えば本発明外のポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ステレンアクリル系樹脂、ブチラール樹脂、ステレンブタジエン樹脂等がある。

又本発明に用いられるアルキル置換ジカルボン酸としては、炭素数が6~18のアルキル基が置換されたコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物等があげられ、アルキルの炭素数が多いものほど少量の添加で有効に定着点を下げられるが、作用が強すぎるとトナーのプロセッサ

グが低温域で発生するのでその量は前記の範囲を厳密に守る必要がある。

アルキル置換ジオールとしては炭素数6~18のアルキル基が置換されたグリコール類が等しく使用可能であり、特にエチレングリコールが好ましい。アルキル置換ジカルボン酸と同様の作用効果をもつ。

本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤、着色剤、流動性改質剤を、添加しても良く、荷電制御剤、流動性改質剤はトナーと混合（外添）して用いても良い。この荷電制御剤としては含金属染料、ニグロシンなどがあり、着色剤としては従来より知られている染料・顔料が使用可能であり、流動性改質剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。

また、磁性トナーを得たい場合にはトナー中に磁性微粒子を添加すればよい。磁性物質としては磁性を示すか、磁化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガ、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属微粉末、各種フェライト、マンガな

どの合金や化合物、その他の強磁性合金マグネタイトなど従来より磁性材料として知られているものが適宜に使用できる。

更に熱定着ローラーに対する離型性をより完全にす為低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、等のポリオレフィン類をトナーに添加することもできる。

以下、樹脂製造例、実施例、比較例をもって具体的に本発明を説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。なお使用部数はすべて重量部である。

〔非線状ポリエステルの製造例-1〕

ポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン545部を四つ口フラスコに入れ攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置く。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を50~60℃になる様にした時点で、テレフタル酸135部、C₁₂のアルキル基を置換したコハク酸(C₁₆H₃₀O₄)77部、トリメリット酸38

部を加えてヒドロキシ基1当量に対しカルボキシ基0.9当量になる様にす。この混合物系を210℃に加熱攪拌する。反応水を除去しつつ、約5時間経過した後反応の終点を見るべく1時間毎に酸価測定によって反応を追跡する。酸価が約30になった時点で反応物を室温に冷却する。

〔非線状ポリエステルの製造例-2〕

製造例1と同様の方式に従いポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン545部をフラスコに入れ、窒素置換及び50℃加熱を行なう。これにイソフタル酸135部、C₁₂のアルキル基で置換したコハク酸77部、トリメリット酸38部を添加しこれら混合物を210℃に加熱攪拌し反応させ、反応終了後室温に冷却する。

〔非線状ポリエステルの製造例-3〕

製造例1と同様の方法に従い、ポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン545部をフラスコに入れ窒素置換及び50℃加熱を行なう。これにテレフタル

酸 108部、アジピン酸 24部、 C_{12} のアルキル基で置換したコハク酸 77部、トリメリト酸 38部を添加し、これらの混合物を 210℃ に加熱撹拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

〔非線状ポリエステル製造例 - 4〕

製造例 1 と同様の方式に従い、ポリオキシプロピレン (2.5) - 2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 436部、グリセリン 18部をフラスコに入れ窒素置換し 50℃ に加熱する。これにテレフタル酸 179部、 C_{12} のアルキル基で置換したコハク酸 77部を加え、これらの混合物を 210℃ に加熱撹拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

〔非線状ポリエステル製造例 - 5〕

製造例 1 と同様の方式に従い、ポリオキシプロピレン (2.5) - 2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 436部、 C_3 のアルキル基で置換したエチレングリコール ($C_{10}H_{22}O_2$) 64部をフラスコに入れ窒素置換し 50℃ に加熱する。これにテレフタル酸 179部、トリメリト酸 38部

を添加しこれら混合物を約 210℃ に加熱撹拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

〔非線状ポリエステルの製造例 - 6〕

製造例 1 と同様の方式に従い、ポリオキシプロピレン (2.5) - 2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 545部をフラスコに入れ窒素置換し 50℃ に加熱する。これにテレフタル酸 112部、トリメリト酸 95部を添加し、これらの混合物を約 210℃ に加熱撹拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

〔非線状ポリエステルの製造例 - 7〕

製造例 1 と同様の方式に従い、ポリオキシプロピレン (2.5) - 2,2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 545部をフラスコに入れ窒素置換し 50℃ に加熱する。これにテレフタル酸 135部、 C_{12} のアルキル基で置換したコハク酸 155部を添加し、これらの混合物を約 210℃ に加熱撹拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

〔線状ポリエステルの製造例 - 1〕

非線状ポリエステルの製造例 1 の酸成分を、フ

マル酸 185部に置き換えこの混合物系を 210℃ で加熱混合し、反応水を除去する。酸価が 20 に達した時点で反応は終わり、樹脂を室温に冷却する。この時の軟化点は 108℃ であった。

〔線状ポリエステルの製造例 - 2〕

非線状ポリエステルの製造例 1 と同様の方式に従って、酸成分を無水マレイン酸 120部に置き換え、脱水縮合し、酸価が 25 で反応を止め、線状ポリエステルを得た。

〔線状ポリエステルの製造例 - 3〕

非線状ポリエステルの製造例 1 の酸成分を、コハク酸 125部に換えた以外は線状ポリエステルの製造例 1 と同様にして線状ポリエステルを得た。得られたポリエステルの軟化点は 112℃ であった。

実施例 1

製造例 1 の非線状ポリエステル	70部
製造例 2 の線状ポリエステル	30部
マグネタイト (Fe_3O_4)	65部
低分子量ポリプロピレン	5部

からなる混合物をロールで加熱混練した。これを放冷した後、粗砕物とし超音波ジェットミルによる微粉砕及び風力分級機による分級を行なって、平均径 13 μ 前後のトナー粒子を得た。このトナーにコロイダルシリカ (アエロジル R - 972) を添加し一成分現像方式の電子写真複写装置 (キャノン製 NP - 400 RE) に供給し、複写テストを行なったところ、充分なる画像濃度と 5 万枚以上の現像耐久性が得られ、定着性における問題点も発生しなかった。また熱定着性を詳しく見る目的で前記複写装置の定着部のみを別に用意し、別途作成した転写紙上の未定着画像をこの別定着器でローラー設定温度を変えて定着テストを行なったところ、広い温度範囲でオフセット現象も発生せず、定着性も優れていた。更にこのトナーを 50℃ の雰囲気中に長時間放置したが、ブロッキング、ケーキングは見られなかった。また高湿度雰囲気下での現像性及び低湿度雰囲気下での現像性も問題なかった。

実施例 2

実施例 4

実施例 1 において、トナー配合処方から、磁性粉であるマグネタイトを除き、カーボンブラック 8.0 部を加えた以外、他は実施例 1 と同様に粗砕、微砕及び分級工程を経て平均粒径 9.2μ のトナーを得た。

このトナー 10 部を 90 部のキャリアー鉄粉（日本鉄粉、EFV 200/300）と混合し、キャノン製複写機 NP-6000 に供給して現像テストを行なった。その結果、初期画像及び 2 万枚耐久画像は充分であり、定着性についても問題なかった。また実施例 1 で示した別定着器による定着温度依存性及び保存テストも充分な性能であった。

比較例 1

ポリエステルとして製造例 5 の非線状ポリエステルのみを用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。このトナーにコロイダルシリカを添加して、実施例 1 と同様にしてテストを行なったところ初期現像性、耐久性、保存性とも充分な性

実施例 1 において非線状ポリエステルを製造例 2 のものに置き換えて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーについて実施例 1 と同様のテストを行なったところ、画像性、特に画像濃度、鮮明性にすぐれ、また定着性、保存性とも充分な性能を示した。

実施例 3

製造例 3 の非線状ポリエステル	80 部
製造例 6 の線状ポリエステル	20 部
マグネタイト (Fe_3O_4)	60 部
ポリエチレンワックス	3 部

からなる混合物をロールで加熱混練した。これを粗粉碎、微粉碎、分級の過程を経て $5 \sim 20 \mu$ のトナー粒子を得た。このトナーにコロイダルシリカを添加し、実施例 1 と同様の複写テストを行なったところ、充分な性能が確認出来た。また外部定着器による定着テスト及び 50°C 高温放置テストに於いても問題がなかった。

逆転複写による耐久性試験では、5 万枚後も初期と変わらない良好な面質が得られた。

能を示した。しかし、定着における、定着点が明らかに高すぎる傾向が見られた実用に供し得ないものであった。

比較例 2

製造例 3 の線状ポリエステル 100 部、磁性粉 60 部、低分子量ポリプロピレン 4 部の混合物を熱ロールで混練し、実施例 1 と同様の方法でトナーとした。得られたトナーにコロイダルシリカを添加し、複写テストに供した。実施例 1 と同様のテストを行なったところ、本例のトナーは特に定着特性に於いて顕著な問題が発生した。つまり定着時の低温オフセットが発生し易く、転写紙が定着ロールに巻きつく傾向があり明らかに溶融粘度特性が不良であった。

表に実施例 1～4、比較例 1～2 のトナーの熱特性、及び耐久性能の結果を示す。

	熱 特 性			耐久性能	備 考
	(1) 定着点 ($^\circ\text{C}$)	(2) 高温オフセット点 ($^\circ\text{C}$)	(3) フロッキング温度 ($^\circ\text{C}$)		
実施例 1	125	225	70	2 万枚	面質良
、 2	120	220	65	1.5 万枚	
、 3	130	240	75	2 万枚	
、 4	115	205	60	1 万枚	定着性良
比較例 1	145	240	75	3 万枚	耐久性良、定着性悪
、 2	105	195	55	1 万枚	オフセットしやすい。

但し、

(1) 定着点とは転写支持体にトナーが定着する最下限の温度である。

(2) 高温オフセット点とは定着ロールにオフセットせずに、転写支持体にトナーが定着する最上限の温度である。

(3) フロッキング温度とは、トナーが加熱融集しない上限の温度である。

代理人 谷 山 輝 雄



本 多 小 平



岸 田 正 行



新 部 興 治

